



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Dietmar SCHATKOWSKI et al.

Application No.: 10/666,777

Group Art Unit: 1621

Filed: September 18, 2003

For: METHOD FOR THE PREPARATION OF TRIMETHYLCYCLOHEXYL-ALKAN-3-
OLS CONTAINING A HIGH PROPORTION OF TRANS ISOMERS

Attorney Docket No.: 3968.091

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT


Mail Stop: _____
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 231-1450

Sir:

Attached please find the following:

1. Certified Copy of the Priority Document, German Patent
Application No. 102 43 466.2 filed September 19, 2002.

Respectfully submitted,



Christopher J. Kay
Registration No. 44,820

PENDORF & CUTLIFF
5111 Memorial Highway
Tampa, FL 33634-7356
(813) 886-6085

Date: December 29, 2003

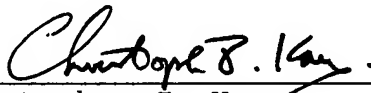
U.S. Application No. 10/666,777
SUBMISSION OF CERTIFIED COPY
OF PRIORITY DOCUMENT

Attorney Docket: 3968.091

CERTIFICATE OF MAILING AND AUTHORIZATION TO CHARGE

I hereby certify that the foregoing SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT for U.S. Application No. 10/666,777 filed September 18, 2003, was deposited in first class U.S. mail, postage prepaid, addressed: Mail Stop:_____, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on **December 29, 2003.**

The Commissioner is hereby authorized to charge any additional fees, which may be required at any time during the prosecution of this application without specific authorization, except for the issue fee, or credit any overpayment, to Deposit Account No. 16-0877.



Christopher J. Kay

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 43 466.2

Anmeldetag: 19. September 2002

Anmelder/Inhaber: DRAGOCO Gerberding & Co AG,
Holzminden/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von
Trimethylcyclohexyl-alkan-3-olen mit
einem hohen Anteil an trans-Isomeren

IPC: C 07 C, A 61 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 25. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Brosig

Bremen
 Patentanwälte
 European Patent Attorneys
 Dipl.-Ing. Günther Eisenführ
 Dipl.-Ing. Dieter K. Speiser
 Dr.-Ing. Werner W. Rabus
 Dipl.-Ing. Jürgen Brügge
 Dipl.-Ing. Jürgen Klinghardt
 Dipl.-Ing. Klaus G. Göken
 Jochen Ehlers
 Dipl.-Ing. Mark Andres
 Dipl.-Chem. Dr. Uwe Stilkenböhrer
 Dipl.-Ing. Stephan Keck
 Dipl.-Ing. Johannes M. B. Wasiljeff

Rechtsanwälte
 Ulrich H. Sander
 Christian Spintig
 Sabine Richter
 Harald A. Förster

Martinistrasse 24
D-28195 Bremen
 Tel. +49-(0)421-36 35 0
 Fax +49-(0)421-337 8788 (G3)
 Fax +49-(0)421-328 8631 (G4)
 mail@eisenfuhr.com
 http://www.eisenfuhr.com

Hamburg
 Patentanwalt
 European Patent Attorney
 Dipl.-Phys. Frank Meier

Rechtsanwälte
 Rainer Böhm
 Nicol A. Schrömgens, LL. M.

München
 Patentanwälte
 European Patent Attorneys
 Dipl.-Phys. Heinz Nöth
 Dipl.-Wirt.-Ing. Rainer Fritsche
 Lbm.-Chem. Gabriele Leißler-Gerstl
 Dipl.-Ing. Olaf Ungerer
 Patentanwalt
 Dipl.-Chem. Dr. Peter Schuler

Berlin
 Patentanwälte
 European Patent Attorneys
 Dipl.-Ing. Henning Christiansen
 Dipl.-Ing. Joachim von Oppen
 Dipl.-Ing. Jutta Kaden
Alicante
 European Trademark Attorney
 Dipl.-Ing. Jürgen Klinghardt

Bremen, 18. September 2002

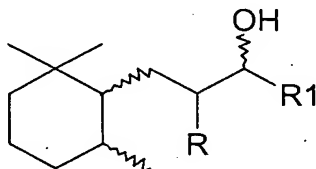
Unser Zeichen: DA 1855-01DE UST/ame
 Durchwahl: 0421/36 35 13

Anmelder/Inhaber: DRAGOCO ... AG
 Amtsaktenzeichen: Neuanmeldung

DRAGOCO Gerberding & Co. AG
 Dragocostraße 1, 37601 Holzminden

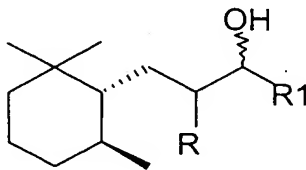
Verfahren zur Herstellung von Trimethylcyclohexyl-alkan-3-olen mit einem hohen Anteil an trans-Isomeren

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Trimethylcyclohexyl-alkan-3-ols der Formel A



A

mit einem vorzugsweise hohen Anteil an trans-Isomeren der Formel D



D

mit

R = H, Me, Et, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl und

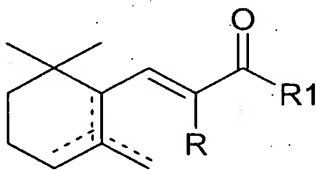
R1 = Me, Et, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl,

oder eines Gemisches mehrerer solcher Trimethylcyclohexyl-alkan-3-ole (die

- 5 jeweils unter die Formel A fallen, wobei für jeden Mischungsbestandteil R und R1 unabhängig voneinander und von den anderen Mischungsbestandteilen gewählt werden).

- 10 Verbindungen der Formel A sind wertvolle Riechstoffe, die wegen ihres charakteristischen, holzigen/ambrierten Geruchs sowie der sich aufgrund ihrer Struktur ergebenden guten fixierenden Eigenschaften und Wirkungen eine breite Verwendung in der Herstellung von Parfümkompositionen gefunden haben; vergleiche z.B. DE 24 55 761 A1 und DE 28 07 584 A1.

- 15 Die Trimethylcyclohexyl-alkan-3-ole der Formel A lassen sich u.a. durch Hydrierung der entsprechenden Verbindungen der Formel B



B

- 20 (in der R und R1 jeweils die entsprechende Bedeutung haben wie bereits zu Formel D bzw. A angegeben) erhalten.

- 25 Die in der Formel B eingezeichneten gestrichelten Linien stehen dabei für eine einzelne Doppelbindung, die in einer der drei eingezeichneten Positionen angeordnet sein kann. Unter Verwendung der für Jonone üblichen Nomenklatur handelt es sich also um eine α -, β - oder γ -ständige Doppelbindung (vergleiche Römpp-Lexikon Naturstoffe, Thieme, 1997, Seite 334 – 335).

Die dreifach ungesättigten Verbindungen der Formel B sind dabei auf dem Fachmann bekannte Weise z.B. durch (a) Kondensation von Citral mit einem geeigneten 2-Alkanon und (b) anschließende Cyclisierungsreaktion herstellbar; vergleiche z.B. Prelog et al. (Helv. Chim. Acta, 31, 417, 1948).

5

In der DE 24 55 761 C2 wird ausgeführt, dass bei der Hydrierung von Methyljononen (Verbindungen der Formel B mit $R = Me$) in Gegenwart von Raney-Nickel als alleinigem Katalysator nur 12 % der theoretisch möglichen Menge an Wasserstoff aufgenommen werden. Die Hydrierung führt also nicht zu Verbindungen der Formel A. Gemäß der DE 24 55 761 C2 führt eine Hydrierung jedoch dann zum gewünschten Produkt, wenn sie nicht in Gegenwart von Raney-Nickel allein, sondern in gleichzeitiger Gegenwart von Raney-Nickel und Kupferchromit durchgeführt wird.

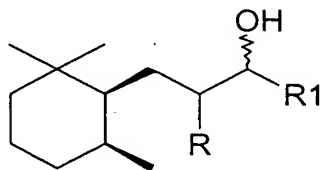
10

Die DE 100 62 771 A1 schlägt vor, 1-(2,2,6-Trimethyl-1 bzw. 2-cyclohexen-1-yl)-1-alken-3-one (Verbindungen der Formel B) unter Verwendung von Ruthenium-Katalysatoren zu den entsprechenden 1-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)-3-alkanolen (Verbindungen der Formel A) mit einem hohen Gehalt an trans-Isomeren zu reduzieren. Die Hydrierung verläuft jedoch sehr langsam; im Beispiel 1 der DE 100 62 771 A1 ist eine Reaktionszeit von 60 Stunden angegeben, die für einen industriellen Prozess nicht akzeptabel wäre.

20

Es ist bereits aus der EP 0 118 809 B1 bekannt, dass die trans-Isomeren der Formel D sensorisch wertvoller sind als die entsprechenden cis-Verbindungen der Formel C

25



C

die bei der Reduktion von Verbindungen der Formel B immer im Gemisch mit den trans-Isomeren entstehen.

30

In der DE 28 07 584 A1 wird ohne Angabe der Isomeren-Verteilung auf 1-(2,6,6-Trimethylcyclohexyl)-hexan-3-ol (eine Verbindung der Formel A) verwiesen, welches nach totaler Hydrierung aus der entsprechenden Edukt-
5 Verbindung der Formel B erhalten wird. Das Produkt wird von DRAGOCO unter dem Namen Timberol vertrieben, und in der späteren EP 0 118 809 B1 wird ausgeführt, dass Timberol nicht mehr als 10 bis 12 % der sensorisch wertvolleren trans-Verbindung enthält.

10 Neben der bereits diskutierten DE 100 62 771 A1 beschreiben auch eine Reihe anderer Veröffentlichungen die Herstellung von Verbindungen der Formel A mit einem möglichst hohen Anteil an trans-Isomeren der Formel D. Insbesondere sei insoweit auf die EP 0 118 817 A1 und die EP 0 456 932 B1 verwiesen. Die darin beschriebenen Verfahren sind jedoch entweder aufgrund
15 der Verwendung schwierig zu handhabender Reagenzien wie z.B. Lithiumaluminiumhydrid oder aufgrund ihrer Vielstufigkeit nicht unmittelbar für eine Verwendung im technischen Maßstab geeignet sind.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zu
20 entwickeln, dass eine Herstellung eines Trimethylcyclohexyl-alkan-3-ols mit einem vorzugsweise hohen Anteil an trans-Isomeren der Formel D oder eines Gemisches mehrerer solcher Verbindungen in nur einem Reaktionsschritt aus einem einfach und preiswert zugänglichen Edukt ermöglicht.

25 Vorzugsweise sollte das anzugebende Verfahren auch im großtechnischen Maßstab einfach und preiswert durchzuführen sein und nur eine geringe Reaktionszeit erfordern.

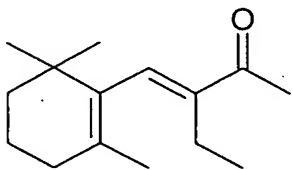
Weiter vorzugsweise sollten keine schwierig zu handhabenden Reagenzien
30 eingesetzt werden.

Noch weiter vorzugsweise sollte das anzubietende Verfahren ohne größeren Aufwand so eingestellt werden können, dass der Anteil an trans-Isomeren der Formel D im Reaktionsprodukt zumindest 15 % beträgt, bezogen auf die
35 Gesamtmenge an hergestellten trans- und cis-Isomeren.

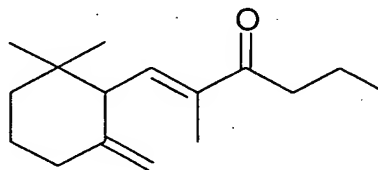
Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren der eingangs genannten Art, in dem die entsprechende(n) Verbindung(en) der Formel B, in der R und R1 jeweils die eingangs angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart eines Nickel-Katalysators, vorzugsweise von Raney-Nickel, katalytisch hydriert wird bzw. werden, wobei (im Unterschied insbesondere zur DE 24 55 761 C2) keine katalytisch aktiven Mengen an Kupferchromit vorhanden sind.

Unter den Verbindungen der Formel B, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, seien exemplarisch die folgenden genannt:

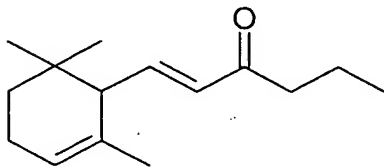
1-(2,6,6-trimethylcyclohex-2-en-1-yl)hex-1-en-3-on



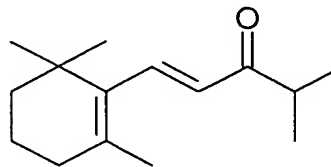
3-ethyl-4-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)but-3-en-2-on



1-(2,2-dimethyl-6-methylcyclohexyl)-2-methylhex-1-en-3-on



2,4-dimethyl-1-(2,6,6-trimethylcyclohex-1-en-1-yl)pent-1-en-3-on



Die Gestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dabei im Wesentlichen unabhängig davon, ob als Edukt ein Gemisch verschiedener Verbindungen der Formel B eingesetzt wird, so dass auch ein entsprechendes Gemisch mehrerer Trimethylcyclohexyl-alkan-3-ole entsteht, oder nur eine einzelne Verbindung der Formel B.

Überraschenderweise hat sich in umfangreichen eigenen Untersuchungen gezeigt, dass die von der Fachwelt angenommene Untauglichkeit der Verwendung von Raney-Nickel als alleinigem Katalysator, die insbesondere durch die entsprechenden Ausführungen in der DE 24 55 761 C2 dokumentiert sind, einer genaueren Betrachtung nicht standhält. Tatsächlich ist es vielmehr so, dass die vollständige Hydrierung von Verbindungen der Formel B in Gegenwart eines Nickel-Katalysators auch in Abwesenheit katalytisch aktiver Mengen an Kupferchromit möglich ist, dessen unbedingte Anwesenheit in der DE 24 55 761 C2 so vehement unterstrichen wird. Bei dem Nickel-Katalysator handelt es sich dabei vorzugsweise um Raney-Nickel, mit dem besonders gute Ausbeuten erreicht wurden.

Durch Variation einzelner Prozessparameter ließen sich überdies auch für den industriellen Maßstab taugliche Verfahrensbedingungen ermitteln, bei denen ein Trimethylcyclohexyl-alkan-3-ol der Formel A oder ein Gemisch mehrerer solcher Trimethylcyclohexyl-alkan-3-ole hergestellt wird, mit einem Anteil von zumindest 15 % trans-Isomeren der Formel D, bezogen auf die Gesamtmenge an hergestellten trans- und cis-Isomeren. Mit anderen Worten gilt für das Verhältnis der Stoffmengen von hergestellten trans- und cis-Isomeren $n_{\text{trans}}/n_{\text{cis}} \geq 15 : 85$. Unter besonders bevorzugten Bedingungen gilt sogar: $n_{\text{trans}}/n_{\text{cis}} \geq 35 : 65$.

Besonders gute Resultate wurden erzielt bei Verwendung von Raney-Nickel in einer Menge von 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Masse der eingesetzten Verbindung(en) der Formel B, in der bzw. in denen R und R1 jeweils (für jeden Mischungsbestandteil unabhängig von den anderen) die angegebenen Bedeutungen haben. Wie erwähnt ist die Anwesenheit von Co-Katalysatoren nicht erforderlich.

Besonders überraschend war, dass sich besonders positive Verfahrensergebnisse erzielen lassen, indem die Hydrierungsreaktion in Gegenwart von Base, vorzugsweise in Gegenwart von Hydroxiden, Oxiden oder Carbonaten der Alkali- oder Erdalkalimetalle durchgeführt wird. Insbesondere zeigte sich, dass die Anwesenheit von Basen die Entstehung der sensorisch wertvolleren trans-

Isomeren zu fördern vermag. Die Konzentration der eingesetzten Base sollte dabei in Abhängigkeit von ihrer Basizität eingestellt werden. So lässt sich beispielsweise 1 g NaOH durch 0,8 g KOH oder 2,5 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ersetzen. Je nach Wahl der verwendeten Base hat sich der Einsatz basischer wässriger
5 Lösungen bewährt, in denen das Massenverhältnis von Base zu Wasser im Bereich zwischen 0,1 : 100 und 50 : 100 lag.

Das Massenverhältnis von Base zu eingesetztem Katalysator (insbesondere Raney-Nickel) liegt dabei vorzugsweise im Bereich zwischen 0,01: 100 und 10
10 : 100, vorzugsweise im Bereich zwischen 1 : 100 und 3 : 100.

Vorzugsweise wird die katalytische Hydrierung bei einer Temperatur im Bereich zwischen 40 und 350 °C durchgeführt, wobei sich Temperaturen im Bereich zwischen 200 und 300 °C als besonders vorteilhaft erwiesen haben.

15 Der Wasserstoffdruck während der Hydrierung kann 1 - 200 bar betragen, bevorzugt ist ein Druckbereich von 10 - 50 bar.

Als besonders vorteilhaft hat sich herausgestellt, die Aufheizgeschwindigkeit
20 des Reaktionsgemisches in Abhängigkeit von der Ansatzgröße zu justieren. Soll die katalytische Hydrierung im bevorzugten Temperaturbereich zwischen 200 und 300 °C durchgeführt werden, sollte die Aufheizgeschwindigkeit so gewählt werden, dass die gewünschte Reaktionstemperatur – ausgehend von einer Umgebungstemperatur von etwa 25 °C – innerhalb von etwa 5 bis 60
25 Minuten, vorzugsweise jedoch innerhalb 10 bis 15 Minuten erreicht ist. Durch eine derartige Maßnahme wird die Bildung der trans-Isomeren (Formel D) gegenüber der Bildung der cis-Isomeren (Formel C) begünstigt.

Insgesamt ist es vorteilhaft, die Hydrierung bei hohen Temperaturen und
30 kurzen Reaktionszeiten durchzuführen. Eine Reaktionszeit im Bereich zwischen 0,5 und 3 Stunden ist bevorzugt. Die Verwendung eines Festbettreaktors ist in vielen Fällen vorteilhaft. Dies führt nicht nur zu einer deutlichen Erhöhung des Anteils an trans-Isomeren im Produktgemisch, sondern die hierdurch deutlich verbesserte Raum-/Zeit-Ausbeute führt auch
35 insgesamt aufgrund der sehr kurzen Reaktionszeiten zu einer Schonung des

Produktes, was sich nach erfolgter Reinigung in einer verbesserten sensorischen Qualität bemerkbar macht.

Ein weiterer Prozessparameter, dessen Optimierung insbesondere zu einer Verkürzung der Reaktionszeiten beitragen kann, ist die Rührgeschwindigkeit. So hat sich in Untersuchungen herausgestellt, dass sich in Versuchsautoklaven mit Begasungsrührer durch Veränderung der Rührgeschwindigkeit bei ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen die gebildete Menge an trans-Isomeren der Formel D bei Erhöhung von 400 U/min. auf 1600 U/min. verdoppeln ließ. Gleichzeitig konnte die Reaktionszeit von 24 Stunden auf eine Stunde reduziert werden. Allgemein gilt, dass ein intensiver Stoffaustausch die Bildung der trans-Isomeren begünstigt. Bei Begasungsrührern führt beispielsweise eine Erhöhung der Drehzahl zu einem intensiveren Stoffaustausch, was mit einer erhöhten Löslichkeit des Wasserstoffs im Reaktionsmedium aufgrund einer besseren Durchmischung und einer besseren Verteilung des heterogenen Katalysators begründet wird. Anlagen, die wie z. B. sogenannte Loop-(Schleifen)-Reaktoren den intensiven Stoffaustausch zwischen fester, flüssiger und Gasphase begünstigen, führen ebenfalls zu günstigen Betriebsbedingungen und guten Raum/Zeit-Ausbeuten.

Es sei angemerkt, dass die Hydrierung sowohl in Substanz als auch in Lösung erfolgen kann. Als Lösungsmittel eignen sich hierbei insbesondere Alkohole wie Methanol, Ethanol, Ethylenglykol, Propylenglykol und deren Mischungen, Ester wie Ethylacetat und Kohlenwasserstoffe wie z.B. Hexan und Cyclohexan.

Es sei weiter angemerkt, dass die erfindungsgemäße Verwendung von Nickel-Katalysatoren wie Raney-Nickel nicht nur den Vorteil bietet, Reaktionsprodukte der Formel A mit einem hohen Anteil an trans-Isomeren der Formel D in einem einzigen Reaktionsschritt ausgehend von den leicht zugänglichen Verbindungen der Formel B zu liefern, sondern auch noch eine komplettere Umsetzung des Eduktes bewirkt. Der erhöhte Umsatz führt letztlich zu einer sensorisch verbesserten Qualität der Produkte und erleichtert deren Aufreinigung.

Gemäß einem zweiten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung einer Parfümkomposition, mit folgenden Schritten:

- Herstellen eines Trimethylcyclohexyl-alkan-3-ols mit einem Anteil an trans-Isomeren der Formel D mit R = H, Me, Et, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl und R1 = Me, Et, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl, oder eines Gemisches mehrerer solcher Trimethylcyclohexyl-alkan-3-ole,
- gegebenenfalls Isolieren und/oder Reinigen des Trimethylcyclohexyl-alkan-3-ols oder des Gemisches,
- Vermischen einer sensorisch wirksamen Menge des Trimethylcyclohexyl-alkan-3-ols oder des Gemisches mit einem oder mehreren üblichen Parfümbestandteilen.

Es versteht sich hierbei, dass sämtliche das erfindungsgemäße Verfahren zum Herstellen des Trimethylcyclohexyl-alkan-3-ols oder des entsprechenden Gemisches betreffenden Ausführungen auch insoweit gelten.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

In einem Rührautoklaven mit Begasungsrührer werden 2500g eines Gemisches aus 1-(2,6,6-Trimethylcyclohex-1-en oder 2-en-1-yl)-hex-1-en-3-on (nach GC 80%ig) mit 75 g, entsprechend 3 Gew.-% Raney Nickel, bei 40 bar Wasserstoffdruck, 1200 U/min. Rührgeschwindigkeit und einer Reaktionstemperatur von 280 °C - 300 °C während 1 Std. hydriert. Die Aufheizung von Raumtemperatur auf die Reaktionstemperatur erfolgt in 50 Minuten. Nach Filtration und Destillation werden 1989 g vollständig hydriertes Produkt erhalten, das die 1-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)hexan-3-ole in einem trans/cis - Verhältnis von 1 : 5 enthält.

Beispiel 2

In einem Rührautoklaven mit Begasungsrührer werden 2500 g eines Gemisches aus Methyljonon, das die n-Methylionone 1-(2,6,6-Trimethyl-

cyclohex-2-en-1-yl)pent-1-en-3-on (sogenanntes alpha-n-Methylionon) und 1-(2,6,6-Trimethylcyclohex-1-en-1-yl)pent-1-en-3-on (sogenanntes beta-n-Methylionon) in einem Verhältnis von ca. 4 : 1 enthält, bei 50 bar, mit 60 g, entsprechend 2,4 Gew.-% Raney-Nickel und unter Zusatz von 30 g NaOH
5 50%ig bei 1400 U/min. Rührgeschwindigkeit und einer Reaktionstemperatur von 260° - 280 °C innerhalb von 1,5 Std. hydriert. Die Aufheizung von Raumtemperatur auf die Reaktionstemperatur erfolgt in 25 Minuten. Nach Filtration und Destillation werden 2290 g vollständige hydriertes Produkt erhalten, das die 1-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)pentan-3-ole in einem trans/cis-
10 Verhältnis von 1 : 3 enthält.

Beispiel 3

In einem Rührautoklaven mit Begasungsrührer werden 2500 g eines
15 Gemisches aus iso-Ethyljonon, das die iso-Ethyljonone 1-(2,6,6-Trimethylcyclohex-2-en-1-yl)5-methylhex-1-en-3-on und 1-(2,6,6-Trimethylcyclohex-1-en-1-yl)5-methylhex-1-3-on in einem Verhältnis von 3,5 : 1 enthält, mit 50 g Raney-Nickel, 25 g NaOH 20%ig in Wasser, bei 30 bar Wasserstoffdruck und einer Temperatur von 300 °C bei 1500 U/min. innerhalb von 45 Minuten
20 vollständig hydriert. Die Aufheizung von Raumtemperatur auf die Reaktionstemperatur erfolgt in 15 Minuten. Nach Filtration und Destillation werden 2350 g vollständig hydriertes Produkt erhalten, das die 5-methyl-1-(2,2,6-Trimethylcyclohexyl)hexan-3-ole in einem trans/cis-Verhältnis von 1 : 2,1 enthält.

25

Weitere Beispiele:

Die weiteren, in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengestellten Beispiele 4 bis 20 dienen der Illustration; die Parameter aus Beispiel 1 sind in der ersten
30 Zeile der Tabelle angegeben. Die weiteren Beispiele wurden auf einem Versuchautoklaven mit Begasungsrührer durchgeführt. Der Übersichtlichkeit halber wurde jeweils ein Gemisch, wie in Beispiel 1 angegeben, eingesetzt.

Als Base wurde 50%ige Natronlauge eingesetzt. Versuche mit anderen, bereits weiter oben beschriebenen Basen, führten zu vergleichbaren Ergebnissen.

5 Tabelle 1:

	Bsp.	Rühr. U/min	Druck H ₂	Reakt.- Temp.	Aufheiz- zeitraum	RaNi [%]	Base [g]	Zeit ¹ [min.]	trans/cis
10	1	1200	40 bar	280-300°C	50 min.	3,0	-	60	1 : 5,0
	4	400	30 bar	180°C	60 min.	5,0	-	1440	1 : 9,0
	5	400	30 bar	180°C	60 min.	5,0	-	1380	1 : 8,5
15	6	600	30 bar	180°C	60 min.	5,0	-	1380	1 : 8,2
	7	1200	30 bar	180°C	60 min.	5,0	-	580	1 : 7,9
20	8	1200	30 bar	180°C	60 min.	5,0	5	580	1 : 6,8
	9	900	50 bar	250°C	30 min.	3,0	3	150	1 : 4,8
	10	1400	50 bar	280°C	15 min.	2,5	5	60	1 : 2,9
25	11	1400	50 bar	280°C	15 min.	2,5	-	60	1 : 3,5
	12	1600	20 bar	300°C	15 min.	2,0	2	45	1 : 2,0
30	13	1600	20 bar	300°C	15 min.	2,0	-	45	1 : 2,5
	14	1600	50 bar	270°C	12 min.	2,0	4	50	1 : 2,1
	15	1600	50 bar	320°C	17 min.	1,5	3	40	1 : 1,8

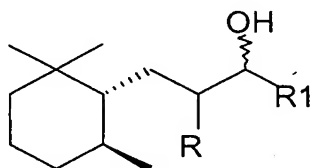
	16	1600	50 bar	320°C	17 min.	1,5	1	40	1: 2,0
	17	900	30 bar	280°C	20 min.	0,5	1	75	1: 3,4
5	18	1400	10 bar	330°C	10 min.	1,0	0,5	50	1: 1,9
	19	1400	10 bar	330°C	10 min.	2,0	0,5	50	1: 1,8
	20	1400	10 bar	330 °C	10 min.	1,0	-	50	1: 2,2

10

¹Reaktionszeit bei Reaktionstemperatur

Patentansprüche:

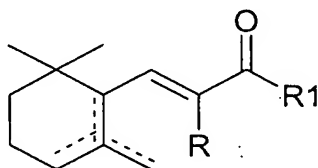
1. Verfahren zur Herstellung eines Trimethylcyclohexyl-alkan-3-ols mit einem
5 Anteil an trans-Isomeren der Formel D



D

mit

- 15 R = H, Me, Et, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl und
R₁ = Me, Et, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl,
oder eines Gemisches mehrerer solcher Trimethylcyclohexyl-alkan-3-ole,
wobei die entsprechende(n) Verbindung(en) der Formel B



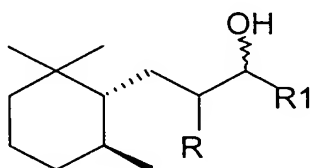
B

- in der R und R₁ jeweils die angegebenen Bedeutungen haben,
25 in Gegenwart eines Nickel-Katalysators, vorzugsweise von Raney Nickel,
katalytisch hydriert wird bzw. werden, wobei keine katalytisch aktiven Mengen
an Kupferchromit vorhanden sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Verfahrensbedingungen so
30 eingestellt sind, dass ein Trimethylcyclohexyl-alkan-3-ol oder ein Gemisch
mehrerer solcher Trimethylcyclohexyl-alkan-3-ole hergestellt wird mit einem

Anteil von zumindest 15 % trans-Isomer(en) der Formel C, bezogen auf die Gesamtmenge an hergestellten trans- und cis-Isomeren.

3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Raney Nickel in einer Menge von 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-%, eingesetzt wird, bezogen auf die Masse der eingesetzten Verbindung(en) der Formel B, in der bzw. in denen R und R1 jeweils die angegebenen Bedeutungen haben.
4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytische Hydrierung in Gegenwart von Base, vorzugsweise Hydroxiden, Oxiden oder Carbonaten der Alkali- oder Erdalkalimetalle, stattfindet.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytische Hydrierung bei einer Temperatur im Bereich zwischen 40 und 350 °C, vorzugsweise 200 und 300°C, durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytische Hydrierung bei einem Druck im Bereich zwischen 1 und 200 bar, vorzugsweise 10-50 bar, durchgeführt wird.
7. Verfahren zur Herstellung einer Parfümkomposition, mit folgenden Schritten:
- Herstellen eines Trimethylcyclohexyl-alkan-3-ols mit einem Anteil an trans-Isomeren der Formel D



D

mit

R = H, Me, Et, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl und

R1 = Me, Et, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl,

oder eines Gemisches mehrerer solcher Trimethylcyclohexyl-alkan-3-ole,

5 gemäß einem der vorangehenden Ansprüche,

- gegebenenfalls Isolieren und/oder Reinigen des Trimethylcyclohexyl-alkan-3-ols oder des Gemisches,

- Vermischen einer sensorisch wirksamen Menge des Trimethylcyclohexyl-alkan-3-ols oder des Gemisches mit einem oder mehreren üblichen

10 Parfümbestandteilen.